



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11292534 A**(43) Date of publication of application: **26 . 10 . 99**

(51) Int. Cl. **C01F 7/00**
A01N 59/16
A01N 59/20
C01B 25/45
C08K 3/24
C08K 3/32
C08K 9/02
C08L101/00
C09D 5/14

(21) Application number: **10285610**(22) Date of filing: **07 . 10 . 98**(30) Priority: **21 . 11 . 97 JP 09321765**(71) Applicant: **SAKAI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **KANEZAKI EIJI**
NAKASHITA SUENORI

(54) **METALLIC COMPLEX-CONTAINING**
HYDROTALCITE COMPOUND, ANTIBACTERIAL
AGENT, ANTIBACTERIAL RESIN COMPOSITION
AND ANTIBACTERIAL COATING MATERIAL
COMPOSITION

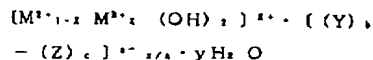
(a), (b) and (c) is an integer.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

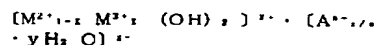
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antibacterial agent excellent in heat resistance and safety and capable of producing a lasting antibacterial effect by incorporating a metallic complex-contg. hydrotalcite compd. as an effective component.

SOLUTION: The metallic complex-contg. hydrotalcite compd. represented by formula I is obtd. by adsorbing and carrying 0.1-50 wt.% anionic metallic complex represented by formula III between layers of a hydrotalcite compd. represented by formula II having anion exchange ability. The antibacterial agent contains 1-100 wt.% of the metallic complex-contg. hydrotalcite compd. as an effective compd. The antibacterial resin compsn. contains 0.01-10 wt.% of the compd. The antibacterial coating material compsn. contains 0.01-20 wt.% of the compd. In the formula II, M^{2+} is a divalent cation; M^{3+} is a trivalent cation; $0.16 \leq x \leq 0.33$; $y > 0$; and $n \geq 1$. In the formula III, Y is a monovalent Ag ion, a divalent Cu ion or a divalent Zn ion; Z is an anion of condensed phosphoric acid; $a \geq 1$; $b \geq 1$; $c \geq 1$; and each of



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292534

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

C 0 1 F 7/00

A 0 1 N 59/16

59/20

C 0 1 B 25/45

F I

C 0 1 F 7/00

A 0 1 N 59/16

59/20

C 0 1 B 25/45

C

A

Z

Z

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-285610

(22) 出願日 平成10年(1998)10月7日

(31) 優先権主張番号 特願平9-321765

(32) 優先日 平9(1997)11月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

(72) 発明者 金崎 英二

徳島県坂野郡藍住町勝瑞成長184番地の6

(72) 発明者 中下 末徳

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

(54) 【発明の名称】 金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物、抗菌剤、抗菌性樹脂組成物および抗菌性塗料組成物

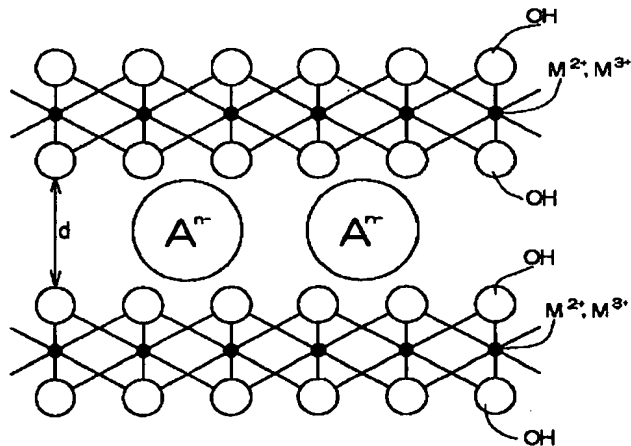
(57) 【要約】

【課題】 廉価で、持続性のある優れた抗菌効果を有すると共に、安全性および耐熱性を有し、かつ容易に変色しない新規な金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物、抗菌剤、抗菌性樹脂組成物および抗菌性塗料組成物を提供する。

【解決手段】 式(1) :

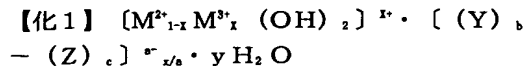
【化1】 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{n-} \cdot [(Y)_a - (Z)_c]^{n-} \cdot yH_2O$

〔式中、 M^{2+} および M^{3+} は陽イオン、式(2): $[(Y)_a - (Z)_c]^{n-}$ はアニオン性金属錯体を示し、Yは銀イオン等を示し、Zは縮合リン酸の陰イオン、 $1 \leq a$, $1 \leq b$, $1 \leq c$ を示す。但し、 a, b, c は整数である。 $0.16 \leq x \leq 0.33$, $y > 0$ である〕で表される金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物である。また、その化合物(1)を有効成分として含有する抗菌剤、その抗菌剤を含有する樹脂組成物および塗料組成物である。

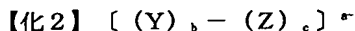


【特許請求の範囲】

【請求項 1】式(1)：

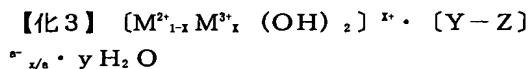


〔式中、 M^{2+} は 2 価の陽イオン、 M^{3+} は 3 価の陽イオン、式(2)：



はアニオン性金属錯体を示し、 Y は 1 価の銀イオン、2 価の銅イオンまたは 2 価の亜鉛イオンを示し、 Z は縮合リン酸の陰イオンを示し、 $1 \leq a$ 、 $1 \leq b$ 、 $1 \leq c$ を示す。但し、 a 、 b および c は整数である。また、 $0.16 \leq x \leq 0.33$ 、 $y > 0$ である。〕で表される金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物。

【請求項 2】式(1A)：



〔式中、 M^{2+} は 2 価の陽イオン、 M^{3+} は 3 価の陽イオン、式(2A)：



はアニオン性金属錯体を示し、 Y は 1 価の銀イオン、2 価の銅イオンまたは 2 価の亜鉛イオンを示し、 Z は縮合リン酸の陰イオンを示し、 $1 \leq a$ を示す。但し、 a は整数である。また、 $0.16 \leq x \leq 0.33$ 、 $y > 0$ である〕で表される、請求項 1 記載の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物。

【請求項 3】前記式(2)中の b が 1 であり、かつ、 c が 2 である請求項 1 記載の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物。

【請求項 4】縮合リン酸の陰イオン、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、および SO_4^{2-} からなる群より選ばれる少なくとも

一種の陰イオンが、上記アニオン性金属錯体(2)とともにハイドロタルサイト類化合物(1)の層間に吸着担持されている、請求項 1～3 のいずれかに記載の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物。

【請求項 5】請求項 1～4 のいずれかに記載の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を有効成分として含有する抗菌剤。

【請求項 6】請求項 1～4 のいずれかに記載の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を有効成分として含有する抗菌剤と、樹脂とを含有することを特徴とする抗菌性樹脂組成物。

【請求項 7】請求項 1～4 のいずれかに記載の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を有効成分として含有する抗菌剤と、ビヒクルとを含有することを特徴とする抗菌性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハイドロタルサイト類化合物の層間に、抗菌性を有するアニオン性金属錯

体を吸着担持した金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物、抗菌剤、抗菌性樹脂組成物および抗菌性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近時、衛生思想の向上に伴って、食品や医薬品等の工場をはじめ、病院などの医療現場、一般家庭などにおいて、抗菌加工が施された樹脂製品が種々利用されている。樹脂に練り込む抗菌剤として、特開平 3 - 1 6 1 4 0 9 号公報には、ゼオライトに抗菌性を有する銀イオンを担持させた、いわゆる抗菌性ゼオライトが開示されている。かかる抗菌性ゼオライトは、人体に対して高い安全性を有するものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記抗菌性ゼオライトは、原材料費、製造工程の複雑さ等の点から、無機材料を使用した場合の利点でもある廉価であることを満足せず、非常に高価な材料となっている。また、上記抗菌性ゼオライトを使用した場合には、銀イオン(Ag^+)と、水道水あるいは塩化ビニル樹脂等に含まれる塩素イオン(Cl^-)とが反応して塩化銀($AgCl$)を生成し、この塩化銀が光や熱により徐々に変色して黒色に変わり、抗菌加工された製品の品質および抗菌効果が低下するという問題点を抱えている。

【0004】一方、J. Antibact. Antifung. Agents Vol. 2 1, No10, pp543-548, 1993 には、 $[Ag(S_2O_3)]^{4-}$ で表されるアニオン性銀錯体をシリカゲルの担体

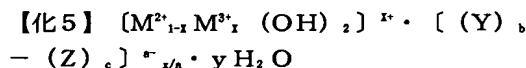
に担持させた抗菌剤が報告されている。かかる抗菌剤は、銀イオンの過剰溶出の防止や、抗菌性金属イオンの安定性や耐熱性の改善を図るために、その表面を有機ケイ素化合物からなるコーティング被膜でコーティングしなければならないため、コストアップとなる欠点を有している。しかも前記銀イオンの過剰溶出の防止が不十分である。

【0005】そこで、本発明の目的は、無機材料を使用した場合の利点(耐熱性、安全性など)を損なうことなく従来の問題点を解決し、しかも廉価で、かつ持続性のある高い抗菌性を有すると共に、容易に変色しない新規なハイドロタルサイト類化合物を提供することである。また本発明の他の目的は、前記ハイドロタルサイト類化合物を有効成分として含有した抗菌剤、および当該抗菌剤を含有した樹脂組成物および塗料組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物は、式(1)：

【0007】



〔式中、 M^{2+} は 2 価の陽イオン、 M^{3+} は 3 価の陽イ

ン、式(2)：

【0008】

【化6】 $[(Y)_a - (Z)_c]^{n-}$

はアニオン性金属錯体を示し、Yは1価の銀イオン、2価の銅イオンまたは2価の亜鉛イオンを示し、Zは縮合リン酸の陰イオンを示し、 $1 \leq a$ 、 $1 \leq b$ 、 $1 \leq c$ を示す。但し、a、bおよびcは整数である。 $0.16 \leq x \leq 0.33$ 、 $y > 0$ である]で表されることを特徴とする。

【0009】一般に、式(3)：

【0010】

【化7】 $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{n-} \cdot [A^{m-}]_y \cdot y H_2O]^{n-}$

[式中、 M^{2+} は2価の陽イオン、 M^{3+} は3価の陽イオン、 A^{m-} は陰イオンを示し、 $0.16 \leq x \leq 0.33$ 、 $n \geq 1$ 、 $y > 0$ である]で表されるハイドロタルサイト類化合物は、具体的にはハイドロタルサイト型層状金属複水酸化物と呼ばれ、図1に示すように、 $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{n-}$ の部分によって形成された八面体層（複水酸化物層）が正電荷を持っており、この層間に担持された陰イオン A^{m-} の負電荷が上記正電荷と釣り合っており、電気的中性が保たれる。

【0011】そして、前記ハイドロタルサイト類化合物(3)は、アニオン交換性をもっており、大きなアニオンをも短時間で、かつ高効率で取り込むことができるので、製造工程が単純化できる利点を有するものである。本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)は、耐熱性に優れたハイドロタルサイト類化合物(3)の層間に、陰イオンとして、前記 A^{m-} に代えて抗菌性を有するアニオン性金属錯体(2)を強固に吸着担持させたものである。

【0012】従って、本発明では、抗菌性を有する銀、銅または亜鉛などの金属イオンをアニオン性の金属錯体(2)として安定化した形態で使用することから、光や熱、あるいは樹脂等との接触に起因する金属（とくに銀）の変色を防止することができる。また本発明では、前記アニオン性金属錯体(2)が層間に強固に吸着担持されていることから、抗菌性を有する金属の溶出が少なく（徐放性を有する）、従って持続性に優れた抗菌効果を有するものである。

【0013】本発明で使用する前記アニオン性金属錯体(2)は、人体に対して高い安全性を有する銀や亜鉛等の金属イオンと、縮合リン酸またはその塩を用いて容易に調製することができる。前記縮合リン酸塩は、廉価でかつ無臭である（取扱いが容易である）とともに、人体に対する安全性が高いことから従来より食品添加物として利用されており、またその分解温度は500℃以上と高く、優れた耐熱性を有するものである。

【0014】従って、前記アニオン性金属錯体(2)は、廉価かつ無臭（取扱いが容易）で、安全性が高く、優

た耐熱性を有するものである。また前記ハイドロタルサイト類化合物(3)も入手容易な無機材料から製造できるので廉価であるという利点を有するものである。本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)は、後述する実施例から明らかなように、バクテリア（大腸菌、淋菌等のグラム陰性菌；芽胞形成菌、結核菌、らい菌、ジフテリア菌、黄色ブドウ球菌等のグラム陽性菌など）、真菌（藻菌、子のう菌類、担子菌類、不完全菌類、黒コウジカビなど）に優れた抗菌効果を発揮するものである。

【0015】よって、上記金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を有効成分として含有する抗菌剤、ならびに当該抗菌剤を含有する樹脂組成物および塗料組成物は、廉価であり、持続性のある抗菌効果を有すると共に、安全性、耐熱性および白色度に優れている。

【0016】

【発明の実施の形態】まず、本発明で使用されるアニオン性金属錯体(2)：

【0017】

【化8】 $[(Y)_a - (Z)_c]^{n-}$

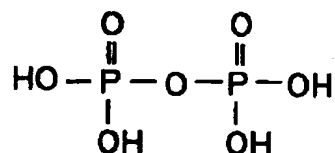
(式中、Y、Z、a、bおよびcは前記と同じである。)について説明する。上記アニオン性金属錯体(2)は、抗菌性を有する銅、銀、亜鉛などの金属イオンYと、配位子としての縮合リン酸の陰イオンZとを錯形成させることにより、調製することができる。

【0018】縮合リン酸の陰イオンZは、例えば下記式(22)～(26)のピロリン酸、トリリン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、ポリリン酸などの縮合リン酸、またはそれらの塩（カリウム塩、ナトリウム塩などのアルカリ金属塩など）を用いて調製される。

・ピロリン酸($H_4P_2O_7$) (22)

【0019】

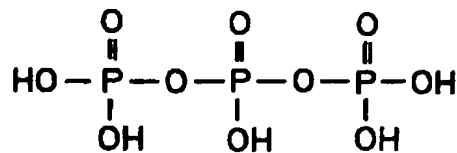
【化9】



・トリリン酸($H_5P_3O_{10}$) (23)

【0020】

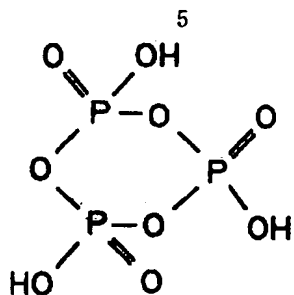
【化10】



・トリメタリン酸($H_3P_3O_9$) (24)

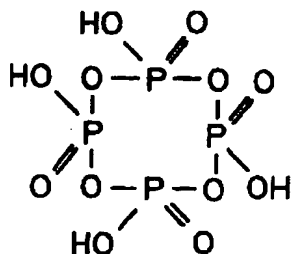
【0021】

【化11】

・テトラメタリン酸 ($H_4P_4O_{12}$) (25)

【0022】

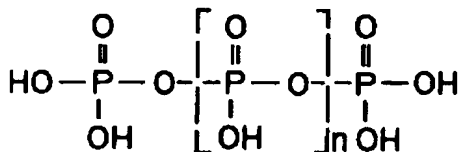
【化12】



・ポリリン酸 (PPA) (26)

【0023】

【化13】



(式中、繰り返し数 (n) > 1 を示す。) なお、上記縮合リン酸の陰イオン Z の形成に使用する縮合リン酸(22) ~ (26)などは、それらの塩を酸処理することにより得られるものであってもよい。

【0024】上記縮合リン酸(22) ~ (26)をはじめ、縮合リン酸塩は、下記① ~ ③の特性を有することから、アニオン性金属錯体(2)の配位子 Z の材料として好適である。

①安全性

従来より安価に入手でき、人体に対して高い安全性を有するものである。とくに縮合リン酸塩は食品添加物として知られており、高い安全性を有する。

②性状

無色または透明の粉末であり、かつ水に可溶なので、高い白色度を有するアニオン性金属錯体(2)を容易に調製することができる。また、無臭で取扱いが容易である。

③耐熱性

分解温度が 500°C 以上と高く優れた耐熱性を有し、樹脂などと加工する際の温度を高く設定することができるので、適用範囲が広い抗菌加工を行うことができる。

【0025】従って、本発明では、高い安全性を有する亜鉛や銀などの金属イオンと、上記縮合リン酸またはそ

6

の塩とを使用するので、廉価である利点を有すると共に、人体に対して安全性が高く、かつ優れた白色度および耐熱性を有するアニオン性金属錯体(2)、ひいては金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)を製造することができる。

【0026】上記アニオン性金属錯体(2)：

【0027】

【化14】 $[(Y)_b - (Z)_c]^-$

は、上述した抗菌性を有する金属イオン Y と、縮合リン酸の陰イオン Z とを、所定の配合比 ($Y : Z = b : c$, モル比) で混合・攪拌することにより容易に調製することができる。

【0028】抗菌性を有する金属イオン Y と、縮合リン酸の陰イオン Z との配合比 ($b : c$, モル比) を具体的に説明すると、上記 b は、 $1 \leq b$ を示し、好ましくは $1 \leq b \leq 3$ 、より好ましくは $1 \leq b \leq 2$ を示す。また上記 c は、 $1 \leq c$ を示し、好ましくは $1 \leq c \leq 3$ 、より好ましくは $1 \leq c \leq 2$ を示す。その際、上記アニオン性金属錯体(2)の価数 a は、 $1 \leq a$ を示し、好ましくは $1 \leq a \leq 6$ 、より好ましくは $1 \leq a \leq 3$ を示す。但し、上記 a 、 b および c は整数である。

【0029】上記アニオン性金属錯体(2)としては、抗菌性を有する金属イオン Y と、縮合リン酸の陰イオン Z との配合比 ($b : c$) によって種々のアニオン性金属錯体が調製されるが、具体例としては式(2A) ~ (2D) で表されるアニオン性金属錯体などがあげられる。

【0030】

【化15】

$[Y - Z]^-$ (2A)

$[Y(Z)_2]^-$ (2B)

$[Y(Z)_3]^-$ (2C)

$[(Y)_2 - Z]^-$ (2D)

より具体的に説明すると、上記式(2)の、 Y が銀イオンであり、 Z がピロリン酸の陰イオンであり、 b が m 、 c が q 、 a が $(p - 4)q + m$ であるアニオン性銀錯体(2')：

【0031】

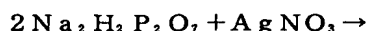
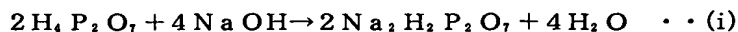
【化16】

$[(Ag)_a - (H_pP_2O_7)_q]^{-(4-q)a}$

(式中、 p は 0 、 $1 \sim 3$ の整数、 q は $1 \sim 2$ の整数、 m は $1 \sim 3$ の整数を示す。但し、 $(p - 4)q + m$ は 0 より小さい整数である。) において、 p が 2 、 q が 2 、 m が 1 、かつ $(p - 4)q + m$ が -3 であるアニオン性銀錯体(22'a)は、例えば下記反応式(i) に示すように、前記ピロリン酸(22)に水酸化ナトリウム水溶液を 2 倍モル量加え、 -2 価を有するピロリン酸のナトリウム塩 ($Na_2H_2P_2O_7$) を形成させ、ついで反応式(ii) に示すように、このピロリン酸のナトリウム塩と硝酸銀 (銀イオン) とを室温下で $1 \sim 6$ 時間程度混合・攪拌することにより、得ることができる。

【0032】

【化17】



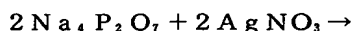
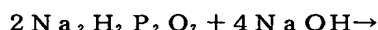
また上記アニオン性銀錯体(22')において、pが0、qが1、mが1、かつ(p-4)q+mが-3であるアニオン性銀錯体(22'b)を調製するには、まず、下記反応式(iii)に示すように、上記反応式(i)で得たピロリン酸のナトリウム塩($\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)に対してさらに水酸化ナトリウム水溶液を2倍モル量加えることにより、-4価を有するピロリン酸のナトリウム塩($\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)を得、ついで、下記反応式(iv)に示すように、この $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を上記反応式(ii)と同様

*に、硝酸銀と室温下で1~6時間程度混合・攪拌すればよい。

【0033】すなわち、上記アニオン性銀錯体(22'b)は、アニオン性銀錯体(22'a)よりも、ピロリン酸(22)に対して水酸化ナトリウム水溶液を2倍量使用することにより、調製することができる。

【0034】

【化18】



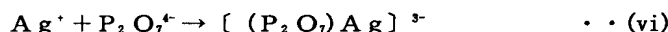
また、上記アニオン性銀錯体(22'b)はピロリン酸(22)の塩を用いて調製することができる。

※ついで反応式(vi)に示すように、この陰イオンと銀イオンとを室温下で1~6時間程度反応させることにより製造することができる。

【0035】すなわち、下記反応式(v)に示すように、前記ピロリン酸ナトリウムを純水に溶かして-4価を有するピロリン酸の陰イオン($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)を形成させ、

【0036】

【化19】



本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)には、必ずしも一種のアニオン性金属錯体が層間に吸着担持(インターカレーションまたは層間挿入ともいう)されている必要がなく、複数種のアニオン性金属錯体が層間に吸着担持されていてもよい。

【0037】また、本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)には、抗菌剤としての作用を有する程度に上記アニオン性金属錯体(2)が層間に吸着担持されていればよく(その含有量は後述する)、これと共に、例えば縮合リン酸の陰イオン、フッ素イオン(F^-)、塩素イオン(Cl^-)、臭素イオン(Br^-)、ヨウ素イオン(I^-)、硝酸イオン(NO_3^-)、過塩素酸イオン(ClO_4^-)、リン酸イオン(PO_4^{3-})、硫酸イオン(SO_4^{2-})、炭酸イオン(CO_3^{2-})などの陰イオン(前記 A^- と縮合リン酸の陰イオンとで構成される。以下 D^- という。nは前記と同じである。)が、抗菌剤としての品質を損なわない程度に上記金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)の層間に吸着担持されていてもよい。

【0038】具体的には、金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)の層間には、アニオン性金属錯体(2)を、当該層間に担持される陰イオン全量(アニオン性金属錯体(2)と D^- と下記アニオン性銀錯体(20)との総量)に対して1~100モル%、好ましくは10~99モル%の範囲で吸着担持されていればよい。なお、後述する(A)イオン交換法、(B)層状複水酸化物の再構

築法、あるいは(C)再沈法などを採用すれば、アニオン性金属錯体にかかる範囲で層間に吸着担持した金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)を製造することができる。

【0039】上記アニオン性金属錯体(2)とともに陰イオン(D^-)を層間に吸着担持した金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)は、樹脂や助剤との相溶性や、溶剤に対する親和性などが向上するという利点がある。例えば、アニオン性金属錯体(2)とともに縮合リン酸の陰イオンを層間に吸着担持した金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)では、塗料などに用いる際に溶剤に対する親和性が向上する。

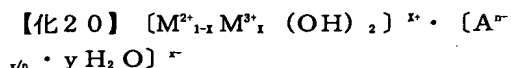
【0040】また本発明では、前記アニオン性銀錯体(22')などを含むアニオン性金属錯体(2)に加えて、例えば $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{Ag}(\text{Cl})_2]^-$ 、 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ (式中、 $d \geq 1$ を示す。)

などのアニオン性銀錯体(20)を併用してもよい。さらに、本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)には、上述したハイドロタルサイト類化合物(3)の層間にアニオン性金属錯体(2)を吸着担持させたもの、ハイドロタルサイト類化合物(3)の層間にアニオン性金属錯体(2)とともに縮合リン酸の陰イオンや A^- を吸着担持させたもののほか、金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)の層間以外のいずれかにアニオン性金属錯体(2)を担持させたものが含まれる。

【0041】本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト

類化合物(1)は、例えば従来公知の(A)イオン交換法、(B)層状複水酸化物の再構築法、あるいは(C)再沈法などを用いることにより製造することができる。まず、(A)イオン交換法を用いた製造方法について説明する。イオン交換法により上記金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)を合成するには、例えば上記式(3)：

【0042】



〔式中、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 x 、 y 、 n および A^{m-} は前記と同じである。〕で表されるハイドロタルサイト類化合物を出発原料として使用し、かかるハイドロタルサイト類化合物(3)の層間の陰イオンである A^{m-} を、アニオン性金属錯体(2)とイオン交換することにより、前記式(3)のハイドロタルサイト類化合物の層間にアニオン性金属錯体(2)を吸着担持させることができる。

【0043】具体的には、上記ハイドロタルサイト類化合物(3)とアニオン性金属錯体(2)の水溶液とを、溶液のpHを8～12に保ちながら20～80℃で1～10日間程度混合・攪拌することにより製造される。その際、前記ハイドロタルサイト類化合物(3)またはアニオン性金属錯体(2)は1種あるいは2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0044】上記ハイドロタルサイト類化合物(3)中の M^{2+} 、 M^{3+} および A^{m-} としては以下のものが例示され、これらは各々単独あるいは2種以上併用してもよい。前記 M^{2+} としては、例えば Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 等の2価の陽イオンがあげられる。とりわけ、本発明では、上記ハイドロタルサイト類化合物(3)の層構造中の M^{2+} の少なくとも一部に、抗菌性を有する銅、亜鉛等の金属を含有させたハイドロタルサイト化合物を出発原料として使用すれば、層間に担持される前記式(2)のアニオン性金属錯体の抗菌効果に加えて、銅、亜鉛等の金属による抗菌効果が期待される。

【0045】具体的には、上記 M^{3+} のうち、好ましくは Mg^{3+} 、 $\text{Mg}^{2+}\text{Zn}^{2+}$ 、 Zn^{3+} 、 $\text{Zn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}\text{Zn}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ であり、より好ましくは Mg^{3+} 、 $\text{Mg}^{2+}\text{Zn}^{2+}$ 、 Zn^{3+} であるのがよい。 M^{3+} としては、例えば Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} 等の3価の陽イオンがあげられ、好ましくは Al^{3+} である。

【0046】前記 A^{m-} としては、例えば F^{-} 、 Cl^{-} 、 Br^{-} 、 I^{-} 、 NO_3^{-} 、 ClO_4^{-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等の陰イオンがあげられ、好ましくは CO_3^{2-} 、 NO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} である。より具体的には、例えばマグネシウム-亜鉛ハイドロタルサイト類化合物(3a)が例示されるが、かかるハイドロタルサイト類化合物(3a)は、硝酸マグネシウム六水和物、硝酸亜鉛六水和物および硝酸アルミニウム九水和物を純粋に溶

解したもの(I液)と、水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムを純水に溶解したもの(II液)とを純水に攪拌しながら徐々に加え(その際、溶液のpHを約8～12、好ましくは9～11に保つのが好ましい。)、約20～80℃で反応させることにより沈澱物を得、ついでこの沈澱物を熟成させた後、洗浄、脱水、乾燥することにより、製造することができる。

【0047】なお、上記の沈澱物を製造する際の反応温度、反応時間および反応系における攪拌速度を適宜調節することにより、使用目的や使用対象に応じた所望の結晶形や粒子径を有するハイドロタルサイト類化合物(3a)、ひいては金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)を容易に製造することができる。よって、例えば下記④や⑤のような利点を有するものである。

【0048】なお、下記ハイドロタルサイト類化合物(3b)は、ハイドロタルサイト類化合物(3a)と同じ組成であって、ハイドロタルサイト類化合物(3a)よりも粒子径が大きいハイドロタルサイト類化合物をいう。

④徐放性に優れた抗菌剤を調製したい場合には、比表面積が小さい金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)を有効成分として用いる必要があるが、かかる金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)を製造するには、比表面積が小さいハイドロタルサイト類化合物(3b)、換言すれば粒子径の大きいハイドロタルサイト類化合物(3b)を出発原料として使用すればよい。

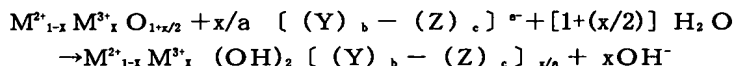
【0049】⑤後述する塗料組成物において、塗布作業や取り扱いが容易な粘度を有する塗料を調製するには、良好な分散性を有する、粒子径の大きいハイドロタルサイト類化合物(3b)を出発原料として使用すればよい。具体的には、上記約20～80℃で反応を行えば、1次粒子径が約0.2μm以下のハイドロタルサイト類化合物(3a)を製造することができるが、さらに1次粒子径の大きい1.0μm以上のハイドロタルサイト類化合物(3b)を製造するには、例えばオートクレーブなどを用いて100～240℃、好ましくは180～220℃と、上記範囲より高温に設定した温度で反応させればよい。

【0050】次に、(B)層状複水酸化物の再構築法について説明する。かかる再構築法を用いて本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)を合成するには、上述したイオン交換法で使したと同じハイドロタルサイト類化合物(3)をまず熱分解し、ついで得られた熱分解物(以下、金属酸化物という)を前記アニオン性金属錯体(2)の水溶液に浸漬すると、ハイドロタルサイト構造が再構築され、その際、層間に前記アニオン性金属錯体(2)を吸着担持させることができる。

【0051】具体的には、例えば上述したイオン交換法で使したと同じハイドロタルサイト類化合物(3)中の、 A^{m-} が炭酸イオンであるハイドロタルサイト類化合物を出発原料として使用した場合には、下記反応式(vi)に示すように、この化合物を熱分解処理を行って、

* ともに、水溶液中のアニオン性金属錯体(2)が層間に導入されて、本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)が得られる。

【化2 1】



• • • (viii)

加熱下で攪拌または還流して（その際、溶液のpHを約8～12に保つのが好ましい）沈澱物を得、ついでこの沈澱物を熟成させた後、洗浄、脱水、乾燥することにより製造することができる。

【0057】また、上記共沈法を用いて金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)を製造する場合に、当該金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)の層間に担持させる量以上のアニオン性金属錯体(2)を共存させることにより、層間のみならず層間以外のいずれかにアニオン金属錯体を担持した金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)を製造することができる。

【0058】本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)において、抗菌性を示すアニオン性金属錯体(2)の含有量(層間に存在する(2)の含有量である)は、使用する用途に応じて適宜調節されるが、通常、金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物全重量に対して金属が0.1～50重量%、好ましくは1～40重量%であるのがよい。

【００５９】なお本発明において、金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)の層間以外のいずれかにアニオン性金属錯体(2)を吸着担持させた場合には、上記範囲以上のアニオン性金属錯体(2)を含有する。本発明の抗菌剤は、上記アニオン性金属錯体含有ハイドロタルサイト化合物(1)を有効成分として含有するものである。かかる抗菌剤における有効成分の含有量は、使用目的、使用環境、使用対象により適宜調節されるが、通常抗菌剤総量に対して１～１００重量％、好ましくは２０～９９重量％であるのがよい。

【0060】本発明の抗菌性樹脂組成物は、上記抗菌剤と、それ自体公知の各種樹脂とを、用いる樹脂の特性に合わせて温度や圧力を適宜調節しながら混合することにより、容易に調製することができる。また本発明では、上記抗菌性樹脂組成物中に必要に応じて充填剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤などの添加剤を配合してもよい。

【0061】本発明において使用する樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、アクリロニトリルースチレン-ブタジエン共重合体（ABS）樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、

ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂 (PU)、フェノール樹脂、ナイロン、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、トリアセテート、天然ゴム、シリコーンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴムなどがあげられる。

【0062】本発明の抗菌性樹脂組成物における抗菌剤の使用量は特に制限はないが、使用する樹脂に抗菌性を付与することを考慮すれば、樹脂全量に対して通常 0.01~10 重量%、好ましくは 0.1~8.0 重量%であるのがよい。本発明の抗菌性樹脂組成物は、シート、フィルム、パイプ等の各種形状に成形され、防カビおよび抗菌性を必要とする種々の分野で利用される。具体的な用途としては、例えば食品用容器、まな板、冷蔵庫、医療器具、電話、ブラシ類などのプラスチック製品；シーツ、おしぼり、マスク、靴下、手袋などの繊維製品；各種チューブ、パッキン、ベルトなどのゴム製品があげられる。

【0063】また本発明の抗菌性塗料組成物は、上記抗菌剤を、少なくともビヒクルと混合することで構成され、例えばあまに油、しなきり油、大豆油などの乾性油もしくは半乾性油を用いた油性塗料、フェノール樹脂塗料、アルキド樹脂塗料、アミノアルキド樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、フッ素樹脂塗料、光硬化型もしくは触媒型不飽和樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、繊維素誘導体塗料、ポリウレタン樹脂塗料、シリコーン塗料、エマルジョン塗料、水溶性樹脂塗料などに適用される。

【0064】上記ビヒクルとは、塗膜形成要素としてのあまに油等の乾性油または樹脂と、溶剤（水または有機溶剤、もしくはこれらの混合溶剤）とで構成される。上記樹脂としては、上記した適用される塗料形態によって適宜選択される。例えば水溶性樹脂塗料に使用する場合は樹脂としては、例えばアルキド樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アクリル酸樹脂、アクリル酸エステル樹脂、エポキシエステル樹脂、アクリルアミド樹脂、メラミン樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、マレイン化油変性樹脂、特殊フェノール樹脂変性樹脂、トリメリット酸変性アルキド樹脂、ポリエチレングリコール樹脂、ポリプロピレングリコール樹脂、ポリエチレンイミン樹脂などの、従来公知の種々の水溶性樹脂があげられ、これらは単独または 2 種類以上を組み合わせ使用される。

【0065】またエマルジョン塗料用の樹脂としては、例えばポリ酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、マレイン酸エステル-アクリル酸エステル共重合樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂等があげられる。上記溶剤としては、例えば水；ベンゼン、トルエ

ン、キシレン、メチルアルコール、ブチルアルコール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、酢酸エチル、アセトン、シクロヘキサノン、セロソルブ、セロソルブアセテート、カービトールアセテート、ジオキサン、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等の有機溶剤があげられる。これらは単独または 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0066】本発明の抗菌性塗料組成物に含有させてもよい顔料としては、例えばハンザイエロー G、ベンジジンイエロー G、ベンジジンイエロー、キノリンイエロー、バルカンオレンジ、ピラズロンレッド、キナクリドンレッド、アシットオレンジ R、オレンジ II、アシッドブルー、マラカイトグリーン、メチルバイオレット、ピクトリアブルー、フタロシアニンプール、スルホン化銅フタロシアニン、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット、有機蛍光顔料などの有機顔料；二酸化チタン、亜鉛華、黄色酸化鉄、モリブデートオレンジ、ベンガラ、紫ベンガラ、コバルトブルー、酸化クロム、カーボンブラックなどの無機顔料があげられる。

【0067】上記抗菌性塗料組成物は通常、抗菌剤やビヒクルが予め所定量の溶剤中に溶解された液状の形態で供給されるが、上記溶剤を含有しない固形の形態（粉体塗料）で供給されてもよい。本発明の抗菌性塗料組成物において、抗菌剤の有効成分として使用される金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物 (1) としては、上述したように、その 1 次粒子径が大きいものを使用することにより、取り扱いの容易な適度な粘度を有し、かつ徐放性に優れた抗菌性を有する塗料組成物を調製することができる。

【0068】従って、上記抗菌性塗料組成物に使用される前記金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物 (1) の 1 次粒子径としては、0.1 μm 以上、好ましくは 0.2~10.0 μm の範囲にあるのがよい。上記抗菌性塗料組成物中に含有される抗菌剤の量は、特に制限はないが、使用する樹脂に抗菌性を付与することを考慮すれば、塗料組成物全量に対して通常 0.01~20 重量%、好ましくは 0.1~15.0 重量%であるのがよい。

【0069】また本発明では、上記抗菌性塗料組成物中に、必要に応じて顔料分散剤、粘度調整剤、乾燥促進剤、可塑剤、紫外線吸収剤等の添加剤を配合してもよい。

【0070】

【実施例】以下、参考例、実施例および試験例を挙げて本発明を説明する。

(ハイドロタルサイト類化合物 (3) の調製)

参考例 1

硝酸マグネシウム六水和物 13 重量部、硝酸亜鉛六水和物 3 重量部および硝酸アルミニウム九水和物 7.5 重量部を純水 100 重量部に溶解し、I 液とした。

【0071】一方、水酸化ナトリウム7重量部および炭酸ナトリウム1重量部を純水100重量部に溶解し、II液とした。70℃に保った純水250重量部中に、攪拌下で上記I液およびII液を徐々に加えpHを約10に保ちながら同温度で8時間攪拌を続け、沈澱物を得た。この沈澱物を1時間かけて熟成させた後、多量の温水で洗浄し、脱水した。ついで、80℃で24時間乾燥させた後、粉碎して、1次粒子径が0.2μm以下のマグネシウム-亜鉛ハイドロタルサイト類化合物[Mg₅ZnAl₂(OH)₁₆CO₃·3H₂O](3a)を得た。

【0072】上記化合物(3a)について、Chemical Physics Letters., 226, 325-330, (1994). J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 3583, (1992). およびJ. Mater. Sci. Letters., 12, 669, (1993). に記載の粉末X線回折法に準拠して、下記の測定条件下で測定したX線回折パターンを図2に示す。

(測定条件)

X線: Cu K-ALPHA 1 (島津製作所製) / 40kv / 100mA

X線波長: 1.54Å

参考例3

・III液

塩化亜鉛

塩化アルミニウム六水和物

純水

・IV液

水酸化ナトリウム

炭酸ナトリウム

純水

前記I液およびII液に代えて、上記配合成分からなるII液およびIV液を使用した以外は参考例1と同様にし、亜鉛ハイドロタルサイト類化合物[Zn₄Al₂(OH)₁₂CO₃·H₂O](3c)を得た。

【0074】上記化合物(3c)について、化合物(3a)と同様に測定したX線回折パターンを図3に示す。 ※

参考例4

・V液

硫酸マグネシウム七水和物

硫酸アルミニウム九水和物

純水

・VI液

水酸化ナトリウム

炭酸ナトリウム

純水

前記I液およびII液に代えて、V液およびVI液を使用した以外は参考例1と同様にし、マグネシウムハイドロタルサイト類化合物[Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·3H₂O](3d)を得た。

【0075】上記化合物(3d)について、化合物(3a)と同様に測定したX線回折パターンを図4に示す。 ※

* 発散スリット: 1/2 deg

散乱スリット: 1/2 deg

受光スリット: 0.15 mm

スキャンスピード: 2.000° / min

スキャンステップ: 0.020°

走査軸: 2θ / θ

走査範囲: 2.000 ~ 65.000°

θ オフセット: 0.000°

固定軸: 0.000°

10 また、図2中の主な回折ピークは以下のとおりである。

【0073】2θ = 11.52° (001), 23.32° (002), 34.72° (003), 39.28° (004), 46.76° (005), 60.56° (006), 61.96° (007)。

参考例2

加圧下、200℃(オートクレーブ使用)で3時間攪拌を行うことにより沈澱物を得た以外は参考例1と同様にし、1次粒子径が0.8~1.5μmのマグネシウム-亜鉛ハイドロタルサイト類化合物[Mg₅ZnAl₂(OH)₁₆CO₃·3H₂O](3b)を得た。

* 20

9重量部

15重量部

200重量部

10重量部

2重量部

200重量部

※た、図3中の主な回折ピークは以下のとおりである。2

θ = 11.64° (001), 23.48° (002), 34.56° (003), 39.2° (004), 46.76° (005), 60.2° (006), 61.56° (007)。

30重量部

10重量部

400重量部

13重量部

2重量部

400重量部

た、図4中の主な回折ピークは以下のとおりである。2

θ = 11.6° (001), 23.4° (002), 34.84° (003), 39.32° (004), 46.92° (005), 60.72° (006), 62.08° (007)。

50 参考例5

(アニオン性銀錯体 $[(H_2P_2O_7)_2Ag]^+$ (22'
a) 水溶液の調製) ピロリン酸 ($H_4P_2O_7$) (7.1 g, 40ミリモル) と硝酸銀 (3.4 g, 20ミリモル) を最小量の水 (20ml) に室温下で溶解させ、得られた溶液に1N水酸化ナトリウム水溶液 (80ml, 80ミリモル) を攪拌下でゆっくり添加することにより、標記水溶液を得た。そして、この水溶液を純水で銀濃度が35ミリモル/リットルになるように薄めた。

参考例6 a

(アニオン性銀錯体 $[P_2O_7Ag]^+$ (22' b) 水溶液の調製) ピロリン酸 ($H_4P_2O_7$) の使用量 (3.6 g, 20ミリモル) を変更した以外は参考例5と同様にして反応を行うことにより、標記水溶液を得た。そして、この水溶液を純水で銀濃度が35ミリモル/リットルになるように薄めた。

参考例6 b

(アニオン性銀錯体 $[P_2O_7Ag]^+$ (22' b) 水溶液の調製) ピロリン酸ナトリウム ($Na_4P_2O_7$) (4.4 g, 20ミリモル) と硝酸銀 (3.4 g, 20ミリモル) を最小量 (20ml) の水に溶解させることにより、標記水溶液を得た。そして、この水溶液を純水で銀濃度が35ミリモル/リットルになるように薄めた。

参考例7

(アニオン性銀錯体 $[P_2O_7Ag_2]^{2+}$ (22' c) 水溶液の調製) 硝酸銀 (3.4 g, 20ミリモル) に対し、ピロリン酸 ($H_4P_2O_7$) (1.8 g, 10ミリモル) および1N水酸化ナトリウム水溶液 (40ml, 40ミリモル) を使用した以外は参考例5と同様にして反応を行うことにより、標記水溶液を得た。そして、この水溶液を純水で銀濃度が70ミリモル/リットルになるように薄めた。

参考例8

(アニオン性銀錯体 $[(H_3P_3O_{10})_2Ag]^+$ (23'
a) 水溶液の調製) トリリン酸 ($H_5P_3O_{10}$) (10.3 g, 40ミリモル) と硝酸銀 (3.4 g, 20ミリモル) とを最小量の水 (20ml) に室温下で溶解させ、得られた溶液に1N水酸化ナトリウム水溶液 (80ml, 80ミリモル) を攪拌下でゆっくり添加することにより、標記水溶液を得た。そして、この水溶液を純水で銀濃度が35ミリモル/リットルになるように薄めた。

参考例9

(アニオン性銀錯体 $[(PPA)Ag]^+$ (但し、 $v > 2$ である。)) + (PPA) の陰イオン (26' a) 水溶液の調製) 硝酸銀 (3.0 g, 17.6ミリモル) および、硝酸銀に対し過剰量のポリリン酸 (PPA) (26) (20~30 g) を最小量の水 (20ml) に室温下で溶解させ、得られた溶液に1N水酸化ナトリウム水溶液 (100ml, 100ミリモル) を攪拌下でゆっくり添加する

ことにより、標記水溶液を得た。そして、この水溶液を純水で銀濃度が35ミリモル/リットルになるように薄めた。

参考例10

(アニオン性銅錯体 $[(H_2P_2O_7)_2Cu]^{2+}$ (22'
a) 水溶液の調製) ピロリン酸 ($H_4P_2O_7$) (7.1 g, 40ミリモル) と硫酸銅 (5.1 g, 20ミリモル) を最小量の水 (20ml) に室温下で溶解させ、得られた溶液に1N水酸化ナトリウム水溶液 (80ml, 80ミリモル) を攪拌しながらゆっくり添加することにより、標記水溶液を得た。そして、この水溶液を純水で銅濃度が35ミリモル/リットルになるように薄めた。

参考例11

(アニオン性銀錯体 $[(H_2P_2O_7)_2Ag]^+$ + $[H_2P_2O_7]^{2-}$ (22' d) 水溶液の調製) 硝酸銀 (3.4 g, 20ミリモル) に対し、過剰量のピロリン酸 ($H_4P_2O_7$) (10.7 g, 60ミリモル) および1N水酸化ナトリウム水溶液 (120ml, 120ミリモル) を使用した以外は参考例5と同様にして反応を行うことにより、標記水溶液を得た。そして、この水溶液を純水で銀濃度が35ミリモル/リットルになるように薄めた。

実施例1

(銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1a)の合成) 上記得られた参考例1のハイドロタルサイト類化合物(3a)を450~500℃で2時間熱処理し、これを担体素材 (本文中の金属酸化物である) とした。

【0076】また参考例5で調製したアニオン性銀錯体の水溶液50mlに、上記担体素材1gを混合し、25℃の恒温水槽内で攪拌しながら10時間反応させた。反応終了後、固液分離し、沈澱物を洗浄、乾燥して標記化合物を得た。一般にハイドロタルサイト類化合物は、その層間に担持される陰イオンの大きさが大きいほど、図1中の層間距離dは拡張することが知られている。

【0077】従って、上記実施例1では、原料として使用するハイドロタルサイト類化合物(3a)には炭酸イオンを、一方、銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1a)には炭酸イオンよりイオンサイズの大きいアニオン性銀錯体を層間に担持しているので、両者の層間距離を測定することにより、インターカレーションされた後の層間距離 (すなわち、銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1a)の層間距離) が、インターカレーションされる前のそれ (すなわち、ハイドロタルサイト類化合物(3a)の層間距離) よりも拡張されていれば、上記銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1a)の生成を確認することができる。

【0078】ところで、上記層間距離dは、粉末X線回折法によって測定した回折ピーク (2θ) をもとにブラッグ (Bragg) の式から算出することができる。ブラッグの式とは、式:

【0079】

【数1】 $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$

〔式中、 d は結晶の空間格子の中の一組の平行な格子面の間隔（すなわち、ハイドロタルサイト類化合物の層間距離を示す）、 λ は入射X線の波長、 n は正の整数を示し、 θ は視射角（入射角の余角）で、粉末X線回折法によって測定される回折ピーク（ 2θ ）の $1/2$ の値である。〕で表される。

【0080】この式から明らかなように、粉末X線回折法では入射X線の波長が一定なので右辺（ $n\lambda$ ）は定数となることがわかる。従って、左辺の層間距離 d と、 $\sin \theta$ とは反比例するので、視射角 θ が小さければ層間距離 d は大きくなる。よって、銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1a)の視射角 θ が、原料として使用するハイドロタルサイト類化合物(3a)のそれよりも小さくなっていれば、層間距離 d は拡張していることを意味する。

【0081】そこで、実施例1で得られた銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1a)について、ハイドロタルサイト類化合物(3a)と同様にして粉末X線回折法によって回折ピークを測定したところ、原料として使用するハイドロタルサイト類化合物(3a)において $2\theta = 11.5^\circ$ であった回折ピーク（001）が、 $2\theta < 10^\circ$ と低シフトしている（小さくなっている）ことが認められ、銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1a)の層間距離 d は、ハイドロタルサイト類化合物(3a)のそれよりも拡張していることがわかった。

【0082】この測定結果から、銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1a)の生成を確認できた。

実施例2

（銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1b)の合成）
参考例1のハイドロタルサイト類化合物に代えて参考例2のハイドロタルサイト類化合物を担体素材と使用した以外は、実施例1と同様にして標記化合物を得た。

実施例3

（銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1c)の合成）
参考例1のハイドロタルサイト類化合物に代えて参考例3のハイドロタルサイト類化合物を担体素材と使用した以外は、実施例1と同様にして標記化合物を得た。

実施例4

（銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1d)の合成）
参考例1のハイドロタルサイト類化合物に代えて参考例4のハイドロタルサイト類化合物を担体素材と使用した以外は、実施例1と同様にして標記化合物を得た。

実施例5

（銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1e)の合成）
参考例5で調製したアニオン性銀錯体の水溶液に代えて、参考例6aで調製したアニオン性銀錯体の水溶液を同モル量使用した以外は、実施例1と同様にして標記化合物を得た。

実施例6

（銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1f)の合成）
参考例5で調製したアニオン性銀錯体の水溶液に代えて、参考例7で調製したアニオン性銀錯体の水溶液を1.5倍モル量使用した以外は、実施例1と同様にして標記化合物を得た。

実施例7

（銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1g)の合成）
参考例5で調製したアニオン性銀錯体の水溶液に代えて、参考例8で調製したアニオン性銀錯体の水溶液を同モル量使用した以外は、実施例1と同様にして標記化合物を得た。

実施例8

（銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1h)の合成）
参考例5で調製したアニオン性銀錯体の水溶液に代えて、参考例9で調製したアニオン性銀錯体の水溶液を同モル量使用した以外は、実施例1と同様にして標記化合物を得た。

実施例9

20 （銅錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(11a)の合成）
参考例5で調製したアニオン性銀錯体の水溶液に代えて、参考例10で調製したアニオン性銅錯体の水溶液を1.5倍モル量使用した以外は、実施例1と同様にして標記化合物を得た。

実施例10

30 （共沈法を用いた銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1i)の合成）
70℃に保った純水250重量部中に攪拌下でI液を加えて得られた溶液に、II液に代えて水酸化ナトリウム7重量部、および炭酸ナトリウム1重量部に代えて参考例5で調製したアニオン性銀錯体の水溶液（20ミリモル）をそれぞれ徐々に添加した以外は参考例1と同様にして反応を行うことにより、標記化合物を得た。

実施例11

（銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1j)の合成）
参考例5で調製したアニオン性銀錯体の水溶液に代えて、参考例11で調製したアニオン性銀錯体の水溶液を0.6倍モル量使用した以外は、実施例1と同様にして標記化合物を得た。

40 【0083】実施例2～11で得られた金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物について、上記銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1a)と同様にして粉末X線回折法によって回折ピークを測定したところ、原料として使用するハイドロタルサイト類化合物において $2\theta = 11.5^\circ$ 程度であった回折ピーク（001）が、いずれの実施例においても $2\theta < 10^\circ$ と低シフトしていることが認められた。

50 【0084】この結果から、実施例2～11の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物では、炭酸イオンよりもイオンサイズの大きいアニオン性金属錯体がハイドロ

タルサイト類化合物の層間に吸着担持されていることがわかる。

(抗菌性試験) 上記得られた実施例1～11の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を用いて、以下の抗菌性試験(試験例1～3)を行った。

【0085】なお、試験例1は本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物自体の抗菌性を評価するものであり、試験例2は本発明の樹脂組成物の抗菌性を評価するものであり、また試験例3は本発明の塗料組成物の抗菌性を評価するものである。

試験例1

(試験方法) 上記実施例1～11の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を1重量%含有したリン酸緩衝液に、大腸菌が 5×10^5 個/ml入った菌液を添加し、*

* 24時間培養した後、大腸菌の生菌数を測定した。

【0086】なお対照として、金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を添加しなかったリン酸緩衝液を用いて24時間培養したところ、大腸菌の生菌数は 4×10^5 個/mlであった。上記試験結果を、各実施例の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物の推定構造式とともに、下記表1に示す。但し、上記推定構造式では、各参考例5～11のアニオン性金属錯体が、ハイドロタルサイト類化合物の層間に完全にインターカレーションされた場合(層間に担持される陰イオン全量に対して100モル%の場合)を代表的に示している。

【0087】

【表1】

	推定構造式	生菌数 (個/ml)
実施例1	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot 2/3[(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Ag}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	< 1
実施例2	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot 2/3[(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Ag}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	< 1
実施例3	$\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 2/3[(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Ag}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	< 1
実施例4	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16} \cdot 2/3[(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Ag}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.0×10^1
実施例5	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot 2/3(\text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	< 1
実施例6	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	< 1
実施例7	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot 2/3[(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Ag}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3.2×10^1
実施例8	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot s[(\text{PPA})\text{Ag}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{*1}$	1.2×10^2
実施例9	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot (\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.3×10^2
実施例10	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot 2/3[(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Ag}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5. 2
実施例11	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot 2/5[(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Ag} + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7. 1

* 1 : (PPA) はポリリン酸を示す。 $0 < s < 2/3$ である。

表1から明らかなように、実施例1～11の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物において生菌数の減少が認められ、抗菌性を有することがわかる。

試験例2

(試作プレートの作製) 各種樹脂(PVC、PP、PE、ABS樹脂、PU)100重量部に対して、実施例1の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1a)1.5PHR(樹脂100重量部に対する配合量(重量部)である)を配合して得た混合物を、射出成型機を用いて試作プレート(60×35×2mm)を作製した。

【0088】また、実施例3、4、5、7および10の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物について、上記実施例1の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物と同様に、PVCを用いて試作プレートを作製した。その際、使用する樹脂に応じて射出温度を適宜調節するとともに、PVCを使用する場合には安定剤(堺化学工業※

※(株)製のカルシウム-亜鉛系複合安定剤「NWP-1000」)を5.0PHR添加した。

(試験方法) 上記作製した各試作プレートをドロップ法を用いて抗菌試験を行った。すなわち、各試作プレートに、菌懸濁液[菌:黄色ぶどう状球菌、初期菌数: 3.6×10^4 個/ml、培地:リン酸緩衝液+1/500培栄養(肉エキス10mg/ml+ペプトン20mg/ml+塩化ナトリウム10mg/ml)]100μlをのせ、25℃で24時間放置後、生菌数を測定した。

【0089】なお対照プレートとして、金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を配合しなかった各樹脂プレートを作製し、これらの対照プレートについても抗菌試験を行った。上記試験結果を、下記表2に示す。

【0090】

【表2】

金属錯体含有ハイドロタルサイト 類化合物			使用した樹脂 (種類)	射出条件 (℃)	生菌数 (個/ml)
種類	No.	配合量*2			
実施例 1	(1 a)	1. 5	PVC	195	< 10
—	—	—	PVC	195	8.5×10^4
実施例 1	(1 a)	1. 5	PP	260	< 10
—	—	—	PP	260	5.2×10^4
実施例 1	(1 a)	1. 5	PE	220	1.1×10^2
—	—	—	PE	220	3.9×10^4
実施例 1	(1 a)	1. 5	ABS	270	1.5×10^3
—	—	—	ABS	270	2.9×10^4
実施例 1	(1 a)	1. 5	PU	240	< 10
—	—	—	PU	240	3.5×10^4
実施例 3	(1 c)	1. 5	PVC	195	< 10
実施例 4	(1 d)	1. 5	PVC	195	5.0×10^1
実施例 5	(1 e)	1. 5	PVC	195	< 10
実施例 7	(1 g)	1. 5	PVC	195	3.1×10^2
実施例 10	(1 i)	1. 5	PVC	195	1.3×10^1

* 2 : PHR

表 2 から明らかなように、使用する樹脂によっていくらかの差はみられるが、金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を配合した試作プレートはいずれも、対照プレートに比べて、黄色ぶどう状球菌の生菌数の減少が認められ、抗菌性を有することがわかる。

実施例 12

(抗菌性塗料の調製) 顔料としてチタン白 (R-650) [堺化学工業 (株) 製ルチル型] を使用し、樹脂としてアクリル樹脂 [日立化成工業 (株) 製の「ヒタロイド 7113」] と、ブチル化メラミン樹脂 [日立化成工業 (株) 製の「メラニ 242」] を使用し、下記配合比からなる白色塗料を調製した。

【0091】

(成分)

(配合量)

ヒタロイド 7113	264 重量部
メラニ 242	80 重量部
チタン白 (R-650)	186 重量部
イオン交換水	370 重量部

ついで、上記白色塗料 900 重量部に、実施例 1 の銀錯体ハイドロタルサイト類化合物 (1a) を 100 重量部加えて、合計 1000 重量部の抗菌性塗料を調製した。

実施例 13

実施例 1 の銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物 (1a) に代えて実施例 2 の銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物 (1b) を使用した以外は、実施例 12 と同様にして抗菌性塗料を調製した。

(抗菌性塗料の粘度の測定) 上記実施例 12 および 13 の抗菌性塗料の粘度を B 型粘度計にて測定したところ、実施例 12 の抗菌性塗料は 750 cps であり、また実施例 13 の抗菌性塗料は 400 cps であった。

【0092】このことから、粒子径の大きい (換言すれば、表面積の小さい) 金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を塗料に配合した場合には、得られる塗料の粘度が低くなることがわかる。

実施例 14 ~ 19

実施例 1 の銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物 (1a) に代えて、実施例 3、5 ~ 7、9 および 10 の銀錯体含有ハイドロタルサイト類化合物を使用した以外は実施例 12 と同様にして、抗菌性塗料を調製した。

試験例 3

(試験方法) 表面の平滑な PVC プレート (50 × 50 mm) に常法により下塗りを行った後、上記得られた実施例 12 ~ 19 の供試塗料をそれぞれ塗布し、乾燥した後、形成した塗膜表面に、菌懸濁液 [菌: 黄色ぶどう状球菌、培地: リン酸緩衝液 + 1/500 培栄養 (肉エキス 10 mg/ml + ペプトン 20 mg/ml + 塩化ナトリウム 10 mg/ml)] 0.5 ml 接種した。ついでフィルム密着法により、すなわち、上記各塗膜表面上に被覆フィルムを被せて蓋をした後、35℃で 0、10 時間および 24 時間放置後の生菌数を測定した。

【0093】上記試験結果を、下記表 3 に示す。

50 【0094】

【表 3】

	金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物 (No.)	生菌数 (個/ml)		
		0 時間後	10 時間後	24 時間後
実施例 12	(1 a)	2.1×10^5	< 10	< 10
実施例 13	(1 b)	2.6×10^5	< 10	< 10
実施例 14	(1 c)	3.1×10^5	< 10	< 10
実施例 15	(1 e)	5.1×10^5	< 10	< 10
実施例 16	(1 f)	6.3×10^5	7.2×10^3	3.1×10^1
実施例 17	(1 g)	9.0×10^5	4.5×10^3	1.5×10^1
実施例 18	(11 a)	2.8×10^5	6.2×10^3	9.5×10^2
実施例 19	(1 i)	4.0×10^5	< 10	< 10

実施例 12～19 の抗菌性塗料から形成した塗膜はいずれも、生菌数の減少が著しく認められ、十分な抗菌性を発現していることがわかる。

【0095】

【発明の効果】本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)は、耐熱性に優れたハイドロタルサイト類化合物の層間に、抗菌性を有するアニオン性金属錯体(2)を吸着担持させたものであるから、従来の無機系抗菌剤が抱えていた変色等の心配がなく、また前記アニオン性金属錯体(2)の過剰な流出を防止することができるので(徐放性を有する)、高い安全性を有すると共に、持続性のある優れた抗菌効果を発揮することができる。

【0096】さらに上記金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)は、使用するハイドロタルサイト類化合物およびアニオン性金属錯体(2)が入手容易な原材料から製造できるので、廉価でしかも製造も容易である。また前記アニオン性金属錯体(2)は、高い分解温度を有す*

*る(しかも安全性が高い)縮合リン酸またはその塩から調製されるので、本発明に係る金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)の耐熱性および安全性が優れている。

【0097】よって、本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物(1)は、樹脂やビヒクルなどに混合して使用する抗菌剤の有効成分として好適である。

【図面の簡単な説明】

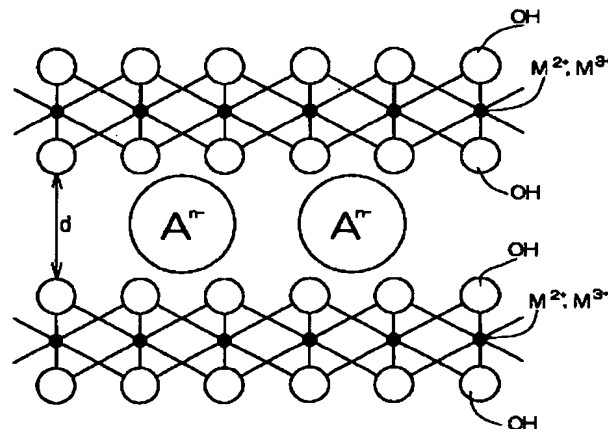
【図 1】本発明の金属錯体含有ハイドロタルサイト類化合物の結晶構造図である。

【図 2】ハイドロタルサイト類化合物(3a)の粉末X線回折図形である。

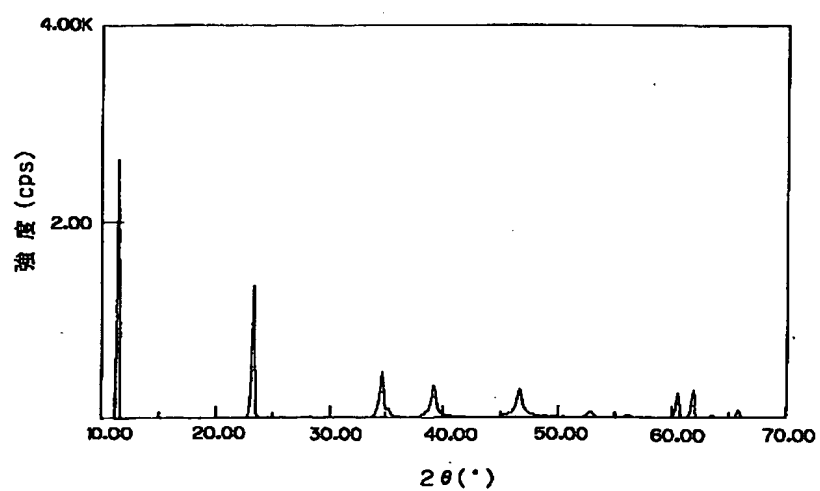
【図 3】ハイドロタルサイト類化合物(3c)の粉末X線回折図形である。

【図 4】ハイドロタルサイト類化合物(3d)の粉末X線回折図形である。

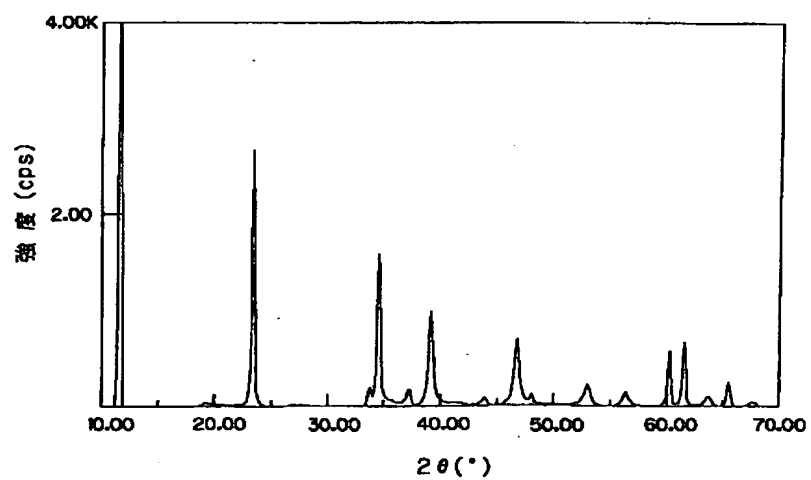
【図 1】



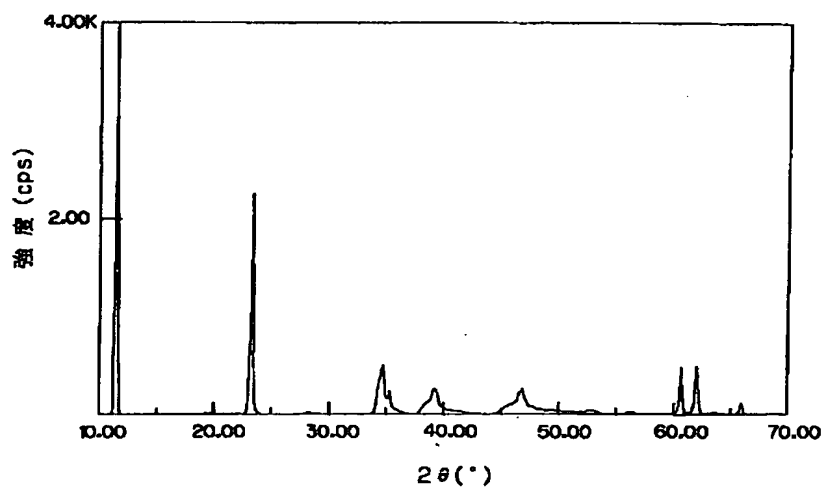
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 0 8 K 3/24

C 0 8 K 3/24

3/32

3/32

9/02

9/02

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

C 0 9 D 5/14

C 0 9 D 5/14